

511,529

10 JAN 2003

10 Rec

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES PATENTWESENS VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



10 Rec 18 JAN 2003

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/086724 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B29B 9/12**, 9/14, B01J 2/00, B29C 47/38, C08L 23/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03903

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. April 2003 (15.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 17 232.3 18. April 2002 (18.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TICONA GMBH** [DE/DE]; Professor-Staudinger-Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUSIK, Meinhard** [DE/DE]; Holtstegstrasse 41, 46147 Oberhausen (DE). **HAFTKA, Stanislaw** [DE/DE]; Jahnstrasse 22, 46145 Oberhausen (DE). **LÜDTKE, Kerstin** [DE/DE]; Lessingstrasse 4, 46499 Hamminkeln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILLED GRANULATES CONSISTING OF HIGH OR ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENES AND METHOD FOR PRODUCING SAID GRANULATES

(54) Bezeichnung: GEFÜLLTE GRANULATE AUS POLYETHYLENEN HOHEN BZW. ULTRAHOHEN MOLEKULARGEWICHTS UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to granulates containing high and/or ultra-high molecular weight polyethylenes and fillers and/or reinforcing agents. Any homo- and copolymers can be used as the high or ultra-high molecular weight polyethylenes, provided that said homo- and copolymers have a high or ultra-high molecular weight and are derived from ethylene as the monomer, which is used optionally in combination with additional ethylenically unsaturated hydrocarbons or combinations thereof. Preferred fillers are carbon black, graphite, metal powder, such as aluminium powder and mineral powder, such as wollastonite. Preferred reinforcing agents are glass, carbon or metal fibres. The filler and/or reinforcing-agent content in the inventive granulate is usually up to 60 wt. %, in relation to the granulate. A range of between 0.1 and 40 wt. % is preferred. The invention also relates to a method for producing granulates containing HMW and/or UHMW polyethylenes and fillers and/or reinforcing agents with the aid of an extruder, preferably a single-screw extruder, whose screw shaft is divided into a feed zone, a conversion zone and a delivery zone and is configured, at least in the conversion zone, as a barrier screw.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate enthaltend Polyethylene hohen und/oder ultrahohen Molekulargewichts und füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe. Als Polyethylene hohen oder ultrahohen Molekulargewichts lassen sich beliebige Homo- und Copolymere einsetzen, sofern diese hohes bzw. Ultrahohes Molekulargewicht aufweisen und sich von Ethylen als Monomer ableiten, das gegebenenfalls in Kombination mit weiteren ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder deren Kombinationen eingesetzt wird. Bevorzugte Füllstoffe sind Russ, Graphit, Metallpulver, wie Aluminiumpulver, mineralische Pulver, wie Wollastonit. Bevorzugte verstärkungsmittel sind Glas-, Kohlenstoff- oder Metallfasern. Der Gehalt an Füll- und/oder Verstärkungsstoffen im erfindungsgemässen Granulat beträgt üblicherweise bis 60 Gew. %, bezogen auf das Granulat. Bevorzugt wird ein Bereich von 0,1 bis 40 Gew. %. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten enthaltend HMW und/oder UHMW-Polyethylene und Füll- und/oder Verstärkungsstoffe mit Hilfe eines Extruders, vorzugsweise eines Einschneckenextruders, dessen Schneckenwelle in eine Einzugszone, eine Umwandlungszone und eine Ausstosszone gegliedert ist, und dessen Schneckenwelle zumindest in der Umwandlungszone als Barrierschnecke ist.



WO 03/086724 A1

## Beschreibung

Gefüllte Granulate aus Polyethylenen hohen bzw. ultrahohen Molekulargewichts und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Zusätzen versehene Granulate enthaltend Polyethylene (ultra)hohen Molekulargewichts, und Verfahren zur Herstellung von Granulaten, aus additivierten (ultra)hochmolekularen Polyethylenen.

Polyethylene hohen und ultrahohen Molekulargewichts (nachstehend auch „HMW-PE“ oder „HMW-Polyethylen“ bzw. „UHMW-PE“ oder „UHMW-Polyethylen“ genannt), werden wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften, wie hoher Abriebfestigkeit, gutem Reibungsverhalten, ausgezeichnetem Zähigkeitsverhalten und hoher Chemikalienbeständigkeit in vielen Gebieten der Technik eingesetzt. Aufgrund seines günstigen mechanischen, thermischen und chemischen Verhaltens haben HMW-PE und UHMW-PE in den verschiedensten Anwendungsgebieten Eingang als vielseitiger Werkstoff gefunden. Als Beispiele seien genannt die Textilindustrie, der Maschinenbau, die chemische Industrie und die Fördertechnik. Diese Polymeren ultrahohen Molekulargewichts sind zwar Thermoplaste, lassen sich aber auf den üblichen für die Verarbeitung von Thermoplasten geeigneten Vorrichtungen nicht ohne spezielle Maßnahmen und/oder nur unter Zusatz von Hilfsmitteln verarbeiten.

So beschreibt die EP-A-889,087 eine Formmasse, die neben UHMW-PE ein Polyethylen hoher Dichte, ein Antioxidans, ein Fettsäuresalz, ein Amidwachs und als weitere Blendkomponente ein Fluorelastomer aufweist. Diese Formmasse lässt sich durch Extrusion auf üblichen Vorrichtungen verarbeiten. In der US-A-5,352,732 wird eine Formmasse beschrieben, die sich zu homogenen Kompositen aus UHMW-PE und Füllmaterialien verarbeiten lässt. Dabei wird ein UHMW-PE mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt.

Ein anderer Ansatz zur Verarbeitung von UHMW-PE besteht darin, spezielle

Vorrichtungen und/oder spezielle Verarbeitungsbedingungen einzusetzen. So beschreibt die EP-A-190,878 die Herstellung von extrudierten und verstreckten Filamenten aus UHMW-PE unter Einsatz eines speziellen Einschneckenextruders.

Aus der FR-A-2,669,260 ist eine speziell ausgestaltete Extruderschnecke bekannt, die sich zur Verarbeitung von UHMW-PE einsetzen lässt. Eine weitere Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Extrusion von UHMW-PE ist aus der EP-A-590,507 bekannt. Dabei kommt ein speziell ausgestalteter Zweisneckenextruder zum Einsatz. Mit dieser Vorrichtung lassen sich die Polymerisate schonend verarbeiten und man erhält Profile mit einwandfreien Oberflächen, die frei von Poren und Lunkern sind und keine innere Spannungen aufweisen.

Granulate aus Polymeren sind in vielen Gebieten der Kunststoffverarbeitung eingeführt. Sie eignen sich wegen ihrer guten Dosier- und Verarbeitungseigenschaften zur einfachen Herstellung von Mischungen und als Vorprodukte zur Herstellung von Formlingen, beispielsweise im Spritzgussverfahren. Die Vorteile von Granulaten resultieren daraus, dass der Verwendungsmöglichkeiten von Werkstoffen manchmal dadurch Grenzen gesetzt sind, dass ihre Verarbeitbarkeit aufgrund der vorwiegenden Lieferform in pulverförmigem oder feinteiligem Zustand Probleme bereitet. So sind bei der Spritzgießverarbeitung des ultrahochmolekularen Polyethylen-Pulvers Einzugsschwierigkeiten bei Spritzgieß- und Extruderzylindern bekannt, die z.B. nicht über eine für die Pulververarbeitung vorteilhafte gekühlte Nutbuchse verfügen. Außerdem führt die Handhabung von pulverförmigen bzw. feinteiligen ultrahochmolekularen Polyethylenen häufig zu Staubproblemen, was bezüglich der Produkthygiene, z.B. bei Spritzgieß- und Extrusionsbetrieben auf Ablehnung des Materials durch den Verarbeiter stoßen kann. Das Staubproblem der pulverförmigen oder feinteiligen ultrahochmolekularen Polyethylene erfordert bei geschlossenen Lager- und Fördersystemen (Siloanlagen und Vorratsbehälter) wegen der Gefahr von Staubexplosionen entsprechende Sicherheitsausrüstungen zur Ableitung elektrostatischer Ladung, was bei Konzessionierung von Neuanlagen entsprechende Kosten verursacht. Auch bei der klassischen Verarbeitungstechnik des UHMW-PE mittels der Presssintertechnik führt die Pulverform beim Zufahren der Pressen zu dem bekannten "blow out" (dem Ausblasen von Pulverpartikeln in die

Umgebung), was zu erheblichen Reinigungsarbeiten der gesamten Umgebung der Pressen führt. Abhilfe schafft hier dann nur ein langsames Zufahren der Pressen, um den Pulveraustrieb zu minimieren, was jedoch einen entsprechenden Zeitaufwand erfordert und letztlich einen Kapazitätsverlust der Pressen bedeutet.

Ferner kann die mangelhafte Rieselfähigkeit der UHMW-PE Pulver zu Produktionsstörungen bei der Verarbeitung mittels Spritzguss-, Ramextrusions- und Extrusionstechnik führen, da sich in den Vorratsbehältern durch Brückenbildungen Materialflusstaus einstellen können. Ebenfalls erlaubt es die schlechte Rieselfähigkeit von UHMW-PE Pulvern nicht, dass dünne Platten (< 8 mm Dicke, je nach Formengröße) mittels der Presstechnik direkt herstellbar sind, da sich das Pulver nur sehr schlecht gleichmäßig über die Formenfläche verteilen lässt und/oder beim Zufahren der Presse sich durch das schon erwähnte „blow out“ Kanäle in der Pulverschicht bilden, die in der so gepressten Platte dann zu Hohl- bzw. Einfallstellen und damit zum Ausschuss dieser Erzeugnisse führen kann.

Zur Abhilfe dieser Nachteile wurde bereits vorgeschlagen, aus dem Pulver kalt verpresste Pellets herzustellen (vergl. DE-A-43 210 351). Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Pellets keine ausreichende Kornfestigkeit besitzen. Dieses hatte zur Folge, dass keine ausreichende Transportstabilität der Pellets erreicht wurde und dass ein erheblicher Teil der gepressten Pellets bei der Verarbeitung wieder zu Pulver zerfiel. Somit traten die oben aufgeführten Nachteile bei den Verarbeitungstechniken wieder auf. Außerdem erfordert die Herstellungstechnik der Pellets in Abhängigkeit der Modifizierung mit z.B. Farbpigmenten oder Füllstoffen, jeweils den Einsatz einer geeigneten, verschieden dicken Matrice, was zu enormen Kosten an Rüstzeiten führen kann.

Diese Probleme treten bei der Granulierung über die Schmelze nicht auf, da Zuschlagstoffe wie Pigmente, Additive und Füllstoffe ohne Änderungen des Maschinenaufbaues problemlos verarbeitet werden können.

Granulate enthaltend Polyethylene hohen oder ultrahohen Molekulargewichts und Füll- und/oder Verstärkungstoffe sind bislang nicht beschrieben geworden.

Es wurde nun gefunden, dass mit Hilfe eines besonderen Extrusionsverfahrens die Herstellung von derartigen Granulaten möglich wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate enthaltend Polyethylene hohen und/oder ultrahohen Molekulargewichts und Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe.

Als Polyethylene hohen oder ultrahohen Molekulargewichts lassen sich beliebige Homo- und Copolymere einsetzen, sofern diese ein hohes bzw. ultrahohes Molekulargewicht aufweisen und sich von Ethylen als Monomer ableiten, das gegebenenfalls in Kombination mit weiteren ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder deren Kombinationen eingesetzt wird.

Als HMW-PE bezeichnet man ein Polyethylen mit einem Molekulargewicht, gemessen viskosimetrisch, von mindestens  $1 \times 10^5$  g/mol, vorzugsweise von  $3 \times 10^5$  bis  $1 \times 10^6$  g/mol. Unter UHMW-PE versteht man Polyethylene mit einem mittlerem Molekulargewicht, gemessen viskosimetrisch, von mindestens  $1 \times 10^6$  g/mol, vorzugsweise von  $2,5 \times 10^6$  bis  $1,5 \times 10^7$  g/mol. Die Methode zur viskosimetrischen Bestimmung des Molekulargewichtes ist zum Beispiel in CZ - Chemische Technik 4 (1974), 129 beschrieben.

Diese UHMW-Polyethylene können als Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate in Partikelform verschiedenster Morphologie, insbesondere in Pulverform, vorliegen. Die erfindungsgemäß eingesetzten UHMW-Polyethylene weisen üblicherweise eine Partikelgröße  $D_{50}$  von 1 bis 600  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 20 bis 300  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 30 - 200  $\mu\text{m}$  auf.

Als Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe können die erfindungsgemäßen Granulate die unterschiedlichsten Additive enthalten, die dem Weiterverarbeitungsprodukt gewünschte Eigenschaften verleihen. Dazu zählen beispielsweise Farbstoffe oder organische oder anorganische Pigmente, wie Azo- und Diazopigmente, Metallkomplexpigmente, Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Ultramarin Pigmente, Aluminiumsilikat-Pigmente oder Ruß; Antistatika, wie Ruß; Verstärkungsmittel, wie

Fasern aus unterschiedlichsten Materialien, wie Glas, Kohlenstoff oder Metall; oder mineralische Füllstoffe, wie Calciumcarbonat, Kaolin, Tone, Titandioxid, Aluminium-Trihydrat, Wollastonit, Talkum, Pyrophyllit, Quarz, Silikate, Bariumsulfat, Antimon-oxid, Glimmer, Calciumsulfat, Magnesiumhydroxid oder Feldspat; synthetische Füllstoffe, wie Ruß, synthetische Silikate, feste und hohle Microsheres, auf Glas basierende Additive, metallische Additive, wie [Pulver, wie] Aluminium-, Eisen- oder Silberpulver, oder magnetische Additive.

Bevorzugte Füllstoffe sind Ruß, Graphit, Metallpulver, wie Aluminiumpulver, mineralische Pulver, wie Wollastonit, Verstärkungsfasern, wie Glas-, Kohlenstoff- oder Metallfasern einschließlich Whiskern, oder Glaskugeln.

Der Gehalt an Füll- und/oder Verstärkungsstoffen im erfindungsgemäßen Granulat beträgt üblicherweise bis zu 60 Gew.%, bezogen auf das Granulat. Bevorzugt wird ein Bereich von 0,1 bis 40 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Granulate können beliebige Form aufweisen, die durch die Art der Herstellung vorgegeben ist. So kann das Granulat beispielsweise scheibenförmig sein, wobei deren Kanten abgerundet sein können. Der Durchmesser der Granulartypikel beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 mm, insbesondere 1,5 bis 4 mm.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Granulates mit oder ohne Additive kann mit einer abgewandelten Vorrichtung gemäß EP-B-590,507 erfolgen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten enthaltend HMW und/oder UHMW-Polyethylene und Füll- und/oder Verstärkungsstoffe mit Hilfe eines Extruders, vorzugsweise eines Einschneckenextruders, dessen Schneckenwelle in eine Einzugszone, eine Umwandlungszone und eine Ausstoßzone gegliedert ist, und dessen Schneckenwelle zumindest in der Umwandlungszone als Barrierschnecke ausgelegt ist umfassend die Schritte:

- a) Zuführen von pulverförmigem bis kleinteiligem HMW- und/oder UHMW-Polyethylen und von Füll- und/oder Verstärkungsstoffen in die

Einzugszone, die ein zweigängiger Schneckenabschnitt ist, der aus einem Förderbereich, dessen Länge das 2- bis 16-fache, und einem Dekompressionsbereich, dessen Länge das 5-bis 8-fache des Schneckendurchmessers beträgt, gebildet wird, und dessen Schneckenwelle im Bereich der Einzugszone eine Gangtiefe von 4 bis 10 mm aufweist,

- b) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle durch die Einzugszone,
- c) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle in die Umwandlungszone, die aus einem Scherbereich besteht, dessen Länge das 1- bis 6-fache des Schneckendurchmessers beträgt und
- d) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle in die Ausstoßzone, die einen Mischbereich umfasst, dessen Länge sich auf das 1- bis 4-fache des Schneckendurchmessers beläuft,
- e) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle durch eine Düse vorbestimmter Geometrie unter Ausbildung mindestens eines Stranges des Extrudats, und
- f) Zerkleinern des mindestens einen Stranges des Extrudats in an sich bekannter Weise.

Anstelle des oben beschriebenen Einschneckenextruders lassen sich auch entsprechend ausgestaltete Extrusionssysteme, wie Doppelschneckenextruder bzw. Planetwalzenextrusionssysteme einsetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch den Einsatz eines speziell ausgestalteten Extruders aus. Bei der Durchführung des Verfahrens sorgen die Schneckengeometrie, die Drehzahl und die Temperaturführung entlang der Schneckenzyylinder dafür, dass es nicht zu einer thermischen Schädigung des Kunststoffes infolge Abbau oder Zersetzung, d.h. durch Spaltung der Molekülketten

und damit zur Herabsetzung der mittleren Molmasse, kommt.

Die Förderung des UHMW-Polyethylens und der Additive durch den Extruder hindurch erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 110 bis 300°C, vorzugsweise von 130 bis 200°C. Die erforderliche Wärme kann dem Material auf zwei Wegen zugeführt werden, intern durch seine mechanische Beanspruchung als Reibungswärme und extern über Heizvorrichtungen.

Das so im Zylinder des Extruders erzeugte Extrudat wird mittels der Schnecke einer Lochscheibe zur Formung von Strängen zugeführt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die Bohrungen der Lochscheibe bzw. die Zuführungen zur Lochscheibe im Übergangsstück direkt aus dem Schneckengang mit Extrudat gefüllt werden. Aufgrund der hohen Schmelzviskosität der UHMW-Polyethylene und der damit eingeschränkten Fließfähigkeit der Schmelze empfiehlt es sich, bei Benutzung eines Heißabschlagsystems mit einem vor der Lochscheibe zum Ablängen der Granulatgröße rotierenden Messerbalken, die Bohrungen gleichmäßig auf dem Umfang eines Lochkreises anzuordnen.

Die Dicke der Lochscheibe beträgt üblicherweise 5 bis 50 mm, bevorzugt 15 bis 40 mm und die Bohrungen haben Durchmesser von 0,5 bis 5,0 mm, insbesondere 1,5 bis 4,0 mm Durchmesser.

Zweckmäßig sind die Bohrungen mit konischen Einläufen ausgestattet, wobei der Einlaufwinkel 0,5 bis 5°, vorzugsweise 0,8 bis 1,5°, beträgt. Dadurch entsteht in der Bügelzone ein Druckanstieg, der durch entsprechende Einstellungen der Querschnittsgröße so bemessen wird, dass die Thermoplastpartikel zu einer homogenen Masse zusammensintern und die Formkörper eine glatte Oberfläche erhalten. Die aus der Lochscheibe austretenden Stränge können mit handelsüblichen Granuliertvorrichtungen, wie Stranggranulatoren (auch Kaltabschlagverfahren genannt), Heißabschlaggranulatoren, Wasserring- bzw. Unterwassergranulatoren granuliert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich unterschiedliche Typen HMW-



bzw. UHMW-Polyethylene zusammen mit Füll- und/oder Verstärkungs-stoffen ebenso wie Mischungen aus verschiedenen Polyolefinen hohen und/oder ultrahohen Molekulargewichts zusammen mit Füll- und/oder Verstärkungsstoffen zu Granulat verarbeiten.

Neben HMW- und/oder UHMW-Polyethylenen können die erfindungsgemäßen Granulate weitere polymere Mischungsbestandteile enthalten. Beispiele dafür sind Polyethylene mit einer molaren Masse von etwa 10.000 bis etwa 600.000 g/mol.

Der Anteil dieser Polymeren in den Granulaten kann zwischen 1 und 90 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 bis 70 Gew.% liegen. Darüber hinaus kann das Polymerisat oder das Polymerisatgemisch Zusatzstoffe enthalten. Zu ihnen zählen z.B. übliche Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie Antistatika, Korrosionsschutzmittel, Licht- und Wärmestabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren oder Antioxidantien.

Die erfindungsgemäßen Granulate lassen sich zu unterschiedlichen Formkörpern verarbeiten. Diesen können durch den Zusatz ausgewählter Füll- und/oder Verstärkungsstoffe gewünschte Eigenschaften verliehen werden. So führt beispielsweise der Zusatz von Glasfasern, Glaskugeln oder Wollastonit zu einer Erhöhung des E-Moduls und der Oberflächenhärte der aus diesem Granulat hergestellten Produkte. Diese Eigenschaften werden beispielsweise gefordert bei Einlauf- und Führungselementen in Verpackungs- und Abfüllanlagen, in der Transport-, Förder- und Lagertechnik und in der Papier- und Zellstoffindustrie.

Durch die Einlagerung von Ruß in HMW- bzw. UHMW-Polyethylene können Produkte antistatisch ausgerüstet werden. Weiterhin zeigen mit Ruß additivierte Produkte aus HMW- bzw. UHMW-Polyethylen eine verbesserte UV-Beständigkeit. Anwendung für diese Materialien sind Einlauf- und Führungselemente Einlauf- und Führungselementen in Verpackungs- und Abfüllanlagen, in der Transport-, Förder- und Lagertechnik, sowie im Sport- und Freizeitbereich.

Granulate aus HMW- bzw. UHMW-Polyethylen und Aluminium/Graphit-Mischungen

lassen sich beispielsweise zu Produkten verarbeiten, bei denen eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit gefordert ist. Dies ist besonders erforderlich bei hochbeanspruchten Maschinenelementen, bei denen die Reibungswärme abgeführt werden muß, z.B. Lager oder Rammhaubenfutter. Weiterhin zeigen die aus diesen Granulaten hergestellten Produkte ein verbessertes Gleitreibungsverhalten.

Die Weiterverarbeitung kann nach für den Fachmann für hohe bzw. ultrahohe Polyethylene bekannten Verarbeitungsverfahren erfolgen. Beispiele dafür sind Spritzguss, Schneckenextrusion, Ramextrusion, Pressverarbeitung und Sintern.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der oben beschriebenen Granulate zur Herstellung der genannten Elemente und Vorrichtungen.

In den nachfolgenden Beispielen werden die Herstellung und die Eigenschaften verschiedener additiver Granulate beispielhaft beschrieben; die Erfindung ist jedoch nicht auf die dargestellten Ausführungsformen beschränkt.

### Experimenteller Teil

Verwendete Komponenten:

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der verwendeten UHMW-PE's dargestellt (Lieferant: Ticona GmbH, Kelsterbach, Deutschland; Handelsname: GUR®). Diese Werte wurden nach folgenden Prüfverfahren bestimmt:

Dichte:	ISO 1183, Verfahren A
Viskositätszahl:	ISO 1628 Teil 3, Konz, in Dekahydronaphthalin: 0,0002 g/ml
Schüttdichte:	DIN 53 466
Dehnspannung:	ISO 11542-2
Kerbschlagzähigkeit:	ISO 11542 Teil 2
Streckspannung:	ISO 527 Teil 1 und 2
E-Modul:	ISO 527 Teil 1 und 2

Spez. Oberflächenwiderstand: ISO 291-23/50

Kugeldruckhärte (30 sec Wert;

Prüfkraft 358 N) ISO 2039, Teil 1

Verschleiß nach dem Sand-slurry-Verfahren (relativ zu GUR 4120 = 100)

a) Eigenschaftsbereich der verwendeten Polyethylene

Tabelle 1

Eigenschaften	Eigenschaftsbereich der verwendeten Polyethylene
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,92 bis 0,96
Viskositätszahl (ml/g)	200 bis 5000
mittlere molare Masse <sup>*)</sup> (g/mol)	$1,5 \cdot 10^5$ bis $1,5 \cdot 10^7$
Dehnspannung (MPa)	0,1 bis 0,8
Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,20 bis 0,5
Streckspannung (MPa)	$\geq 17$
E-Modul (MPa)	570 bis 1060
Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )	25 bis 250
Verschleiß (nach Sand-slurry Verfahren)	70 bis 250
Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega$ )	$> 10^{12}$

<sup>\*)</sup> rechnerisch ermittelte molare Masse nach Margolies-Gleichung

$$M = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,49}; \eta \text{ in dl/g}$$

b) Verwendete Additive

Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen denen, die der Hersteller auf seinen Datenblättern veröffentlicht hat

Tabelle 2

	Ruß	Graphit	Aluminium	Wollastonit	Glaskugeln	Glasfaser
Form	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver/- Granulat	Kugeln	Gemahlener Glasfaser- füllstoff
Farbe	schwarz	graphit- grau	grau	Weiß	Farblos	Weiß / hellgrau
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,7-1,9	2,26	2,69	2,8-3,1	2,6	2,55-2,66
Smp. (°C)	>3000	-	660	1540	ca. 730 <sup>1)</sup>	ca. 840 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Erweichungspunkt bzw. Erweichungstemperatur

### Beispiele

Die Herstellung der Granulate erfolgte durch mechanisches Vermischen eines definierten UHMW-PE's mit einer bestimmten Additivkomponente in einem Schnellmischer. Diese Mischung wurde dann dem beschriebenen Extruder zugeführt.

Die Ergebnisse der Prüfung der Eigenschaften der einzelnen Granulatzusammensetzungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

#### Beispiel 1

Zusammensetzung des Granulats: 95 Gew.% GUR 4113 und 5 Gew.% Ruß

#### Beispiel 2

Zusammensetzung des Granulats: 97,5 Gew.% GUR 4113 und 2,5 Gew.% Ruß

**Beispiel 3**

Zusammensetzung des Granulats: 60 Gew.% GUR 2122, 30 Gew.%  
Aluminiumpulver und 10 Gew.% Graphit

**Beispiel 4**

Zusammensetzung des Granulats: 75 Gew.% GUR 4113 und 25 Gew.% Wollastonit

**Beispiel 5**

Zusammensetzung des Granulats: 95 Gew.% GUR 4113 und 5 Gew.%  
Mikroglaskugeln

**Beispiel 6**

Zusammensetzung des Granulats: 70 Gew.% GUR 2122 und 30 Gew.%  
Mikroglaskugeln

**Beispiel 7**

Zusammensetzung des Granulats: 70 Gew.% GUR 2122 und 30 Gew.%  
Mikroglasfasern

**Eigenschaften der erfindungsgemäßen Granulate**

Die angegebenen Daten wurden an Probekörpern unter Laborbedingungen aus  
gepressten Platten ermittelt.

Tabelle 4

Beispiel	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Kerbschlag- zähigkeit (mJ/mm <sup>2</sup> )	E-Modul (MPa)	Kugeldruck- härte (N/mm <sup>2</sup> )	Verschleiß	Oberflächen- widerstand ( $\Omega$ )
1	0,96	154	791	36	137	96
2	0,94	165	718	33	143	290
3	1,22	60	1321	54	178	$1,5 \cdot 10^8$
4	1,12	30	1028	42	229	$7,6 \cdot 10^{14}$
5	0,96	181	743	34	137	$8,1 \cdot 10^{14}$
6	1,12	43	868	40	210	$2,6 \cdot 10^{12}$
7	1,15	82	1367	45	259	$7,1 \cdot 10^{14}$

## Patentansprüche

1. Granulate enthaltend Polyethylen hohen und/oder ultrahohen Molekulargewichts und Füll- und/oder Verstärkungsstoffe.
2. Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylen ein Polyethylen ultrahohen Molekulargewichts ist.
3. Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Füll- und/oder Verstärkungsstoffe in einer Menge von bis zu 60 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Granulat, vorliegen.
4. Granulate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Füll- und/oder Verstärkungsstoffe ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, organischen oder anorganischen Pigmenten, Antistatika, Verstärkungsmitteln, mineralischen Füllstoffen oder synthetischen Füllstoffen.
5. Granulate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Füll- und/oder Verstärkungsstoffe ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Graphit, Metallpulver, insbesondere Aluminiumpulver, mineralische Pulver, insbesondere Wollastonit, Verstärkungsfasern, insbesondere Glas-, Kohlenstoff- oder Metallfasern einschließlich Whiskern, oder Glaskugeln.
6. Verfahren zur Herstellung von Granulaten nach Anspruch 1 mit Hilfe eines Extruders, dessen Schneckenwelle in eine Einzugszone, eine Umwandlungszone und eine Ausstoßzone gegliedert ist, und dessen Schneckenwelle zumindest in der Umwandlungszone als Barrierschnecke ausgelegt ist umfassend die Schritte:
  - a) Zuführen von pulverförmigem bis kleinteiligem HMW- und/oder UHMW-Polyethylen und von Füll- und/oder Verstärkungsstoffen in die Einzugszone, die ein zweigängiger Schneckenabschnitt ist, der aus einem Förderbereich, dessen Länge das 2- bis 16-fache, und einem Dekompressionsbereich, dessen Länge das 5-bis 8-fache des Schneckendurchmessers beträgt, gebildet wird, und dessen

Schneckenwelle im Bereich der Einzugszone eine Gangtiefe von 4 bis 10 mm aufweist,

- b) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle durch die Einzugszone,
- c) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle in die Umwandlungszone, die aus einem Scherbereich besteht, dessen Länge das 1- bis 6-fache des Schneckendurchmessers beträgt und
- d) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle in die Ausstoßzone, die einen Mischbereich umfasst, dessen Länge sich auf das 1- bis 4-fache des Schneckendurchmessers beläuft,
- e) Transport des HMW- und/oder UHMW-Polyethylens und des Füll- und/oder Verstärkungsstoffs mit Hilfe der Schneckenwelle durch eine Düse vorbestimmter Geometrie unter Ausbildung mindestens eines Stranges des Extrudats, und
- f) Zerkleinern des mindestens einen Stranges des Extrudats in an sich bekannter Weise.

- 7. Verwendung der Granulate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
- 8. Verwendung der mit Glasfasern, Glaskugeln und/oder Wollastonit gefüllten Granulate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Einlauf- und Führungselementen in Verpackungs- und Abfüllanlagen, in der Transport-, Förder- und Lagertechnik und in der Papier- und Zellstoffindustrie.
- 9. Verwendung der mit Ruß gefüllten Granulate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Einlauf- und Führungselementen in Verpackungs- und Abfüllanlagen, in der Transport-, Förder- und Lagertechnik, sowie im Sport- und Freizeitbereich.
- 10. Verwendung von mit Aluminium und/oder Graphit gefüllten Granulaten nach Anspruch 1 zur Herstellung von Lagern oder Rammhaubenfuttern.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT, L. 03/03903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29B9/12 B29B9/14 B01J2/00 B29C47/38 C08L23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29B B01J B29C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 690 095 A (HOECHST AG) 3 January 1996 (1996-01-03) page 3, line 3 - line 5 page 3, line 17 - line 59 page 4, line 34 - line 53 abstract; claims 1-9	1-10
A	EP 0 590 507 A (HOECHST AG) 6 April 1994 (1994-04-06) cited in the application column 3, line 1 - column 4, line 20 column 5, line 57 - column 6, line 12 abstract; claims 1-13; figure -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2003

Date of mailing of the international search report

25/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brunold, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT, L. 03/03903

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 948 557 A (SCHWARZ R A ET AL) 7 September 1999 (1999-09-07) column 2, line 44 -column 3, line 5 column 5, line 23 -column 6, line 9 column 7, line 5 - line 44 column 9, line 41 - line 48 column 12, line 61 -column 13, line 6 abstract; claims 1,2 ---	1-10
X	US 2002/010241 A1 (WILLEMS M ET AL) 24 January 2002 (2002-01-24) paragraphs '0028!', '0029!', '0036! paragraphs '0065!', '0076! claims 1-4 ---	1-10
X	EP 0 315 481 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10 May 1989 (1989-05-10) page 3, line 4 - line 12 page 6, line 11 - line 38 page 7, line 7 - line 45 page 10, line 31 - line 36 abstract; claims 1,4-9,18 ---	1-10
X	US 5 055 248 A (TAKIMOTO KAZUYUKI ET AL) 8 October 1991 (1991-10-08) column 4, line 28 - line 32 column 4, line 51 - line 53 column 7, line 48 - line 57 column 8, line 10 - line 33 column 10, line 54 - line 62 column 11, line 36 -column 12, line 12 ---	1-10
A	US 4 853 427 A (HERTEN J F ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01) column 7, line 3 - line 7 column 9, line 39 - line 51 abstract; claims 1-16 ---	1-10
A	EP 0 472 237 A (DSM NV) 26 February 1992 (1992-02-26) the whole document ---	1-10
A	EP 0 889 087 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application abstract; claims 1,2,10 ---	1-10
A	US 5 352 732 A (HOWARD E G) 4 October 1994 (1994-10-04) cited in the application abstract; claims 1,2,7,12-20,27 ---	1-10
A	US 4 973 626 A (WILKUS E V ET AL) 27 November 1990 (1990-11-27) the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Internal Application No  
PCT/ <sub>CT</sub> 03/03903

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0690095	A	03-01-1996	DE 4422582 A1	10-04-1997
			DE 19514262 A1	17-10-1996
			AU 690676 B2	30-04-1998
			AU 2327295 A	11-01-1996
			BR 9502880 A	12-03-1996
			CA 2152239 A1	29-12-1995
			DE 59509572 D1	11-10-2001
			EP 0690095 A1	03-01-1996
			JP 2609441 B2	14-05-1997
			JP 8073669 A	19-03-1996
			US 5656686 A	12-08-1997
			ZA 9505149 A	13-02-1996
EP 0590507	A	06-04-1994	DE 4232988 A1	07-04-1994
			AT 145854 T	15-12-1996
			AU 664309 B2	09-11-1995
			AU 4869393 A	14-04-1994
			BR 9303879 A	12-04-1994
			CA 2106820 A1	02-04-1994
			DE 59304662 D1	16-01-1997
			DK 590507 T3	23-12-1996
			EP 0590507 A1	06-04-1994
			ES 2097412 T3	01-04-1997
			JP 2059299 C	10-06-1996
			JP 6198714 A	19-07-1994
			JP 7090589 B	04-10-1995
			PL 300489 A1	05-04-1994
			SG 44817 A1	19-12-1997
			US 5449484 A	12-09-1995
			ZA 9307098 A	21-07-1994
US 5948557	A	07-09-1999	AU 717212 B2	23-03-2000
			AU 4756297 A	15-05-1998
			CN 1242785 A ,B	26-01-2000
			EP 0932639 A1	04-08-1999
			JP 3399543 B2	21-04-2003
			JP 2002502446 T	22-01-2002
			KR 2000049279 A	25-07-2000
			WO 9817714 A1	30-04-1998
US 2002010241	A1	24-01-2002	BR 9806217 A	18-04-2000
			WO 9915586 A1	01-04-1999
			EP 0941284 A1	15-09-1999
			JP 2001504895 T	10-04-2001
			NO 992471 A	15-07-1999
EP 0315481	A	10-05-1989	JP 1156344 A	19-06-1989
			JP 2111511 C	21-11-1996
			JP 8032805 B	29-03-1996
			JP 1156345 A	19-06-1989
			AT 105848 T	15-06-1994
			CA 1335392 C	25-04-1995
			CN 1034009 A ,B	19-07-1989
			DE 3889622 D1	23-06-1994
			DE 3889622 T2	01-09-1994
			EP 0315481 A2	10-05-1989
			HK 53795 A	21-04-1995
			JP 1272646 A	31-10-1989

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/Er 03/03903

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0315481	A		JP 2837677 B2	16-12-1998
			KR 9108619 B1	19-10-1991
			SG 9590523 A2	01-09-1995
			US 5079287 A	07-01-1992
			JP 2000649 A	05-01-1990
			JP 2674807 B2	12-11-1997
US 5055248	A	08-10-1991	JP 1961436 C	25-08-1995
			JP 4030904 B	25-05-1992
			JP 60240432 A	29-11-1985
			JP 1731494 C	29-01-1993
			JP 4017132 B	25-03-1992
			JP 61008323 A	16-01-1986
			CA 1216119 A1	06-01-1987
			DE 3586864 D1	14-01-1993
			DE 3586864 T2	01-04-1993
			EP 0168923 A2	22-01-1986
US 4853427	A	01-08-1989	CA 1271287 A1	03-07-1990
			DE 3581135 D1	07-02-1991
			EP 0170790 A2	12-02-1986
			JP 61009449 A	17-01-1986
EP 0472237	A	26-02-1992	NL 9001847 A	16-03-1992
			EP 0472237 A1	26-02-1992
			JP 4244162 A	01-09-1992
EP 0889087	A	07-01-1999	DE 19727981 A1	07-01-1999
			AT 217332 T	15-05-2002
			DE 59804022 D1	13-06-2002
			EP 0889087 A2	07-01-1999
US 5352732	A	04-10-1994	US 5210130 A	11-05-1993
			AU 8850091 A	02-03-1993
			CA 2114101 A1	18-02-1993
			DE 69118717 D1	15-05-1996
			DE 69118717 T2	07-11-1996
			EP 0597858 A1	25-05-1994
			JP 6509591 T	27-10-1994
			LT 1468 A	25-05-1995
			LV 10466 A ,B	20-02-1995
			RU 2087490 C1	20-08-1997
			WO 9303072 A1	18-02-1993
US 4973626	A	27-11-1990	BR 8304832 A	04-09-1984
			EP 0110038 A2	13-06-1984
			HU 199532 B	28-02-1990
			JP 1912235 C	09-03-1995
			JP 6023315 B	30-03-1994
			JP 60090260 A	21-05-1985
			KR 9201654 B1	21-02-1992
			NO 833500 A	30-03-1984
			US 4945132 A	31-07-1990
			US 4758627 A	19-07-1988
			US 4816517 A	28-03-1989

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/Er 03/03903

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B29B9/12 B29B9/14 B01J2/00 B29C47/38 C08L23/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B29B B01J B29C C08L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 690 095 A (HOECHST AG) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Seite 3, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 3, Zeile 17 - Zeile 59 Seite 4, Zeile 34 - Zeile 53 Zusammenfassung; Ansprüche 1-9	1-10
A	EP 0 590 507 A (HOECHST AG) 6. April 1994 (1994-04-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 20 Spalte 5, Zeile 57 - Spalte 6, Zeile 12 Zusammenfassung; Ansprüche 1-13; Abbildung --- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brunold, A

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/Er 03/03903

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 948 557 A (SCHWARZ R A ET AL) 7. September 1999 (1999-09-07) Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 5 Spalte 5, Zeile 23 - Spalte 6, Zeile 9 Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 44 Spalte 9, Zeile 41 - Zeile 48 Spalte 12, Zeile 61 - Spalte 13, Zeile 6 Zusammenfassung; Ansprüche 1,2	1-10
X	US 2002/010241 A1 (WILLEMS M ET AL) 24. Januar 2002 (2002-01-24) Absätze '0028!, '0029!, '0036! Absätze '0065!, '0076! Ansprüche 1-4	1-10
X	EP 0 315 481 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10. Mai 1989 (1989-05-10) Seite 3, Zeile 4 - Zeile 12 Seite 6, Zeile 11 - Zeile 38 Seite 7, Zeile 7 - Zeile 45 Seite 10, Zeile 31 - Zeile 36 Zusammenfassung; Ansprüche 1,4-9,18	1-10
X	US 5 055 248 A (TAKIMOTO KAZUYUKI ET AL) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 32 Spalte 4, Zeile 51 - Zeile 53 Spalte 7, Zeile 48 - Zeile 57 Spalte 8, Zeile 10 - Zeile 33 Spalte 10, Zeile 54 - Zeile 62 Spalte 11, Zeile 36 - Spalte 12, Zeile 12	1-10
A	US 4 853 427 A (HERTEN J F ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01) Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 7 Spalte 9, Zeile 39 - Zeile 51 Zusammenfassung; Ansprüche 1-16	1-10
A	EP 0 472 237 A (DSM NV) 26. Februar 1992 (1992-02-26) das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 889 087 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB) 7. Januar 1999 (1999-01-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,10	1-10
A	US 5 352 732 A (HOWARD E G) 4. Oktober 1994 (1994-10-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,7,12-20,27	1-10
A	US 4 973 626 A (WILKUS E V ET AL) 27. November 1990 (1990-11-27) das ganze Dokument	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/Lr 03/03903

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0690095	A	03-01-1996	DE 4422582 A1	10-04-1997
			DE 19514262 A1	17-10-1996
			AU 690676 B2	30-04-1998
			AU 2327295 A	11-01-1996
			BR 9502880 A	12-03-1996
			CA 2152239 A1	29-12-1995
			DE 59509572 D1	11-10-2001
			EP 0690095 A1	03-01-1996
			JP 2609441 B2	14-05-1997
			JP 8073669 A	19-03-1996
			US 5656686 A	12-08-1997
			ZA 9505149 A	13-02-1996
EP 0590507	A	06-04-1994	DE 4232988 A1	07-04-1994
			AT 145854 T	15-12-1996
			AU 664309 B2	09-11-1995
			AU 4869393 A	14-04-1994
			BR 9303879 A	12-04-1994
			CA 2106820 A1	02-04-1994
			DE 59304662 D1	16-01-1997
			DK 590507 T3	23-12-1996
			EP 0590507 A1	06-04-1994
			ES 2097412 T3	01-04-1997
			JP 2059299 C	10-06-1996
			JP 6198714 A	19-07-1994
			JP 7090589 B	04-10-1995
			PL 300489 A1	05-04-1994
			SG 44817 A1	19-12-1997
			US 5449484 A	12-09-1995
			ZA 9307098 A	21-07-1994
US 5948557	A	07-09-1999	AU 717212 B2	23-03-2000
			AU 4756297 A	15-05-1998
			CN 1242785 A ,B	26-01-2000
			EP 0932639 A1	04-08-1999
			JP 3399543 B2	21-04-2003
			JP 2002502446 T	22-01-2002
			KR 2000049279 A	25-07-2000
			WO 9817714 A1	30-04-1998
US 2002010241	A1	24-01-2002	BR 9806217 A	18-04-2000
			WO 9915586 A1	01-04-1999
			EP 0941284 A1	15-09-1999
			JP 2001504895 T	10-04-2001
			NO 992471 A	15-07-1999
EP 0315481	A	10-05-1989	JP 1156344 A	19-06-1989
			JP 2111511 C	21-11-1996
			JP 8032805 B	29-03-1996
			JP 1156345 A	19-06-1989
			AT 105848 T	15-06-1994
			CA 1335392 C	25-04-1995
			CN 1034009 A ,B	19-07-1989
			DE 3889622 D1	23-06-1994
			DE 3889622 T2	01-09-1994
			EP 0315481 A2	10-05-1989
			HK 53795 A	21-04-1995
			JP 1272646 A	31-10-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

ir selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT/Er 03/03903

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0315481 A		JP 2837677 B2	16-12-1998
		KR 9108619 B1	19-10-1991
		SG 9590523 A2	01-09-1995
		US 5079287 A	07-01-1992
		JP 2000649 A	05-01-1990
		JP 2674807 B2	12-11-1997
US 5055248 A	08-10-1991	JP 1961436 C	25-08-1995
		JP 4030904 B	25-05-1992
		JP 60240432 A	29-11-1985
		JP 1731494 C	29-01-1993
		JP 4017132 B	25-03-1992
		JP 61008323 A	16-01-1986
		CA 1216119 A1	06-01-1987
		DE 3586864 D1	14-01-1993
		DE 3586864 T2	01-04-1993
		EP 0168923 A2	22-01-1986
US 4853427 A	01-08-1989	CA 1271287 A1	03-07-1990
		DE 3581135 D1	07-02-1991
		EP 0170790 A2	12-02-1986
		JP 61009449 A	17-01-1986
EP 0472237 A	26-02-1992	NL 9001847 A	16-03-1992
		EP 0472237 A1	26-02-1992
		JP 4244162 A	01-09-1992
EP 0889087 A	07-01-1999	DE 19727981 A1	07-01-1999
		AT 217332 T	15-05-2002
		DE 59804022 D1	13-06-2002
		EP 0889087 A2	07-01-1999
US 5352732 A	04-10-1994	US 5210130 A	11-05-1993
		AU 8850091 A	02-03-1993
		CA 2114101 A1	18-02-1993
		DE 69118717 D1	15-05-1996
		DE 69118717 T2	07-11-1996
		EP 0597858 A1	25-05-1994
		JP 6509591 T	27-10-1994
		LT 1468 A	25-05-1995
		LV 10466 A ,B	20-02-1995
		RU 2087490 C1	20-08-1997
		WO 9303072 A1	18-02-1993
US 4973626 A	27-11-1990	BR 8304832 A	04-09-1984
		EP 0110038 A2	13-06-1984
		HU 199532 B	28-02-1990
		JP 1912235 C	09-03-1995
		JP 6023315 B	30-03-1994
		JP 60090260 A	21-05-1985
		KR 9201654 B1	21-02-1992
		NO 833500 A	30-03-1984
		US 4945132 A	31-07-1990
		US 4758627 A	19-07-1988
		US 4816517 A	28-03-1989